

УДК 532.74

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯБ. Р. СМЕРНОВ, Т. В. СОСНИНА, В. Б. СТРЮКОВ,
Г. В. КОРОЛЕВ, Г. В. ВИНОГРАДОВ**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕТИЛНАФТАЛИНА
И РАСТВОРОВ В НЕМ ПОЛИМЕРОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА***(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 23 VII 1973)*

Ранее было показано, что метод спинового (парамагнитного) зонда может быть с успехом использован для исследования микроструктуры как низкомолекулярных соединений, так и полимеров (^{1, 2}).

При исследовании метилнафталена и систем метилнафтален — гептан, метилнафтален — полибутадиен и метилнафтален — полистирол нами был обнаружен ряд аномалий температурной и концентрационной зависимости вращательной и поступательной броуновской подвижности спинового зонда. Эти аномалии были интерпретированы в рамках гипотезы Я. Н. Френкеля о возможности возникновения в некоторых жидкостях развитых молекулярных ассоциатов при температуре существенно выше точки плавления (³). Ниже излагаются результаты исследования.

Использованный метилнафтален (МН) марки «реактив» представляет собой по данным газовой хроматографии, смесь 75% α - и 25% β -изомеров, т. пл. -26° . В качестве добавок использовались гептан марки «эталонный», полибутадиен мол. веса $3,8 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=1,06$ и полистирол мол. веса $1,2 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=1,05$. Спиновый зонд (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) вводился диффузией из паров (⁴). Спектры э.п.р. снимались на стандартном спектрометре РЭ-1301 (λ 3 см). Вращательная подвижность радикала-зонда характеризовалась временем корреляции τ_c (или частотой вращения $\nu=1/2\pi\tau_c$), рассчитанным по теории Кивелсона (⁵), предполагающей изотропный характер вращательной диффузии. Исследованные системы хорошо описываются этой теорией, поскольку отношение величин τ_c' и τ_c'' , рассчитанных из параметров различных компонент с.т.с., близко к единице (⁶).

Поступательное движение радикала-зонда характеризовалось константой спинового обмена $K_e = pK_0$ (K_0 — константа скорости встреч, p — вероятность обмена при встрече), рассчитанной из зависимости ширины линии э.п.р. от концентрации зонда, согласно (⁷). При этом в интервале использованных нами концентраций зонда выполнялась линейная зависимость ширины линии ΔH от концентрации в соответствии с теорией (^{7, 8}).

На рис. 1 приведена зависимость $\lg K_e - 1/T$ для чистого МН и с добавками 5 вес.% гептана и полибутадиена. В чистом МН (кривая 1) при температуре выше $+10^\circ$. Эта зависимость носит линейный характер. При понижении температуры наблюдается аномальное отклонение зависимости $\lg K_e - 1/T$ от линейности, а ниже -10° K_e увеличивается с понижением температуры. Величина же частоты вращательной подвижности в области аномального увеличения K_e напротив, монотонно убывает (рис. 2, точки при $\phi=0$) с понижением температуры. Введение гептана или малых добавок полибутадиена практически не влияет на K_e при температуре выше $+10^\circ$ (рис. 1) (сопоставимые данные для ν в этом температур-

ном интервале не могут быть получены, так как корректный расчет возможен лишь при $\nu < 2 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ ⁽⁵⁾, что соответствует для наших объектов температурной области $t < 0^\circ \text{C}$. В области аномальной температурной

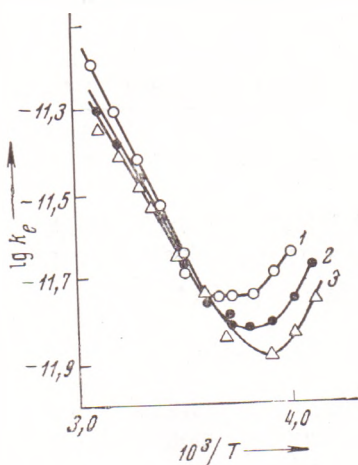


Рис. 1. Зависимость константы спинового обмена от температуры. 1 — метилнафталин, 2 — 0,95 метилнафталина + 0,05 полибутадиена, 3 — 0,95 метилнафталина + 0,05 гептана

При этом локальная концентрация спинового зонда возрастает и увеличивается частота обмена. Это приводит к аномальному увеличению эффективного значения K_e , вычисленного в предположении о равномерном распределении спинового зонда в объеме. Истинная же подвижность

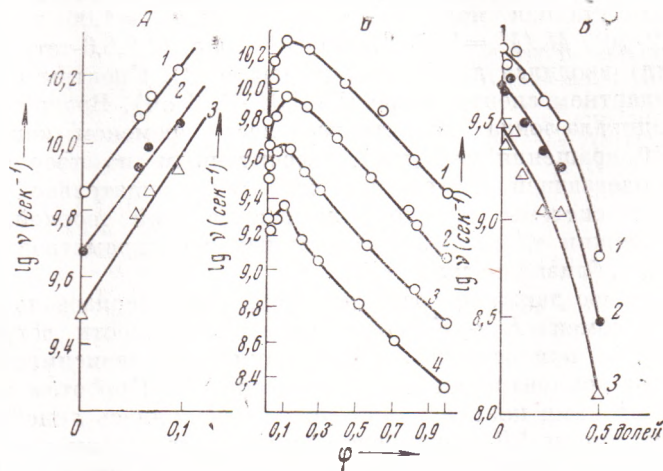


Рис. 2. Изотермы частота вращения — состав для систем: А — метилнафталин — гептан; Б — метилнафталин — полибутадиен; В — метилнафталин — полистирол. 1 — при 0° ; 2 — при -10° ; 3 — при -20° ; 4 — при -26°

зонда (как поступательная, так и вращательная), несомненно, падает с понижением температуры. Отражением этого обстоятельства является уменьшение ν с понижением температуры. По-видимому, примерно в такой же степени уменьшается и истинная величина K_e . Свой вклад в

зависимости K_e введение добавок антибатно сказывается на величинах K_e и ν : в то время как K_e убывает при введении добавки (рис. 1), частота вращения зонда, напротив, возрастает (рис. 2А, Б). Это влияние также аномально, так как обычно K_e и ν меняются симбатно при изменении внешних условий ^(8, 9). Аномалия, наблюдаемая при введении добавок, не связана с каким-либо специфическим взаимодействием радикала-зонда с гептаном и полибутадиеном: частота вращения в системе гептан — полибутадиен монотонно падает с увеличением доли полимера ϕ , причем наблюдается линейная зависимость $\lg \nu$ от ϕ , аналогичная полученной ранее при исследовании растворов бутилкаучука в некоторых растворителях ⁽⁴⁾.

Совокупность экспериментальных данных нам удалось объяснить в предположении, что при температурах ниже $+10^\circ$ в МН происходит образование ассоциатов. Вследствие более плотной упаковки молекул в ассоциате происходит вытеснение зонда в межассоциативное пространство.

уменьшение подвижности вносит и образование ассоциатов. Об этом свидетельствует тот факт, что введение добавок, препятствующее образованию ассоциатов, приводит к увеличению ν (рис. 2А, Б). При этом должно увеличиваться и истинное значение K_e ; но вследствие того, что распад радикала-зонда по объему становится более равномерным, эффективное значение K_e уменьшается (рис. 1).

Сделанные нами предварительные оценки показывают, что при -20° подвижность радикала-зонда в ~ 10 раз ниже, чем при $+10^\circ$. В связи с тем, что эффективные величины K_e при этих температурах примерно одинаковы, можно сделать вывод, что объемная доля ассоциатов при -20° не менее 0,9 (в предположении, что концентрация зонда в объеме, занятом ассоциатами, близка к нулю). Такая оценка хорошо согласуется с отмеченным выше фактом влияния ассоциатов на подвижность радикала-зонда, находящегося преимущественно в межассоциативном пространстве.

При введении сравнительно больших добавок полибутадиена ($\varphi > 0,3$) эффект структурирования раствора за счет макромолекул превалирует над эффектом разрушения ассоциатов МН и подвижность спинового зонда уменьшается (рис. 2А). Если использовать в качестве добавки полистирол, то эффект структурирования превалирует над эффектом разрушения ассоциатов уже при малых добавках полимера. Поэтому на зависимости $\lg \nu - \varphi$ (рис. 2Б) в этом случае не появляется максимум и разрушение ассоциатов проявляется лишь в отклонении зависимости $\lg \nu - \varphi$ от линейности при малых значениях φ .

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
6 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Б. Стрюков, Стабильные радикалы в химической физике, 1971, стр. 32.
² А. М. Вассерман, А. Л. Коварский и др., Сборн. Высокомолекулярные соединения, ИХФ АН СССР, М., 1970. ³ Я. Н. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1948. ⁴ А. И. Малахов, Б. Р. Смирнов и др., Высокомолек. соед., 8, 191 (1970). ⁵ D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 175 (1960).
⁶ В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., А10, 626 (1968); В. Б. Стрюков, Г. В. Королев, Там же, А11, 419 (1969). ⁷ G. E. Pake, T. R. Tuttle, Phys. Rev. Lett., 3, 9, 423 (1959). ⁸ А. Л. Коварский, Кандидатская диссертация, М., 1972. ⁹ В. Б. Стрюков, ДАН, 179, 641 (1968).